

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3725030 A1

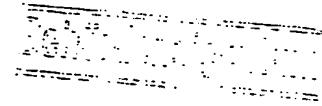
⑯ Int. Cl. 4:

C07C 143/11

B 01 F 17/02

C 11 D 1/29

⑯ Aktenzeichen: P 37 25 030.2
⑯ Anmeldetag: 29. 7. 87
⑯ Offenlegungstag: 9. 2. 89



⑯ Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:

Fabry, Bernd, Dr., 4052 Korschenbroich, DE; Piorr, Robert, Dr., 4030 Ratingen, DE; Schumacher, Astrid, 4000 Düsseldorf, DE

⑯ Oberflächenaktive Hydroxsulfonate

Wässrige Lösungen oberflächenaktiver Hydroxsulfonate werden erhalten durch Umsetzung ungesättiger Fettalkyl- oder Fettalkylpolyoxyalkylester, z. B. von Oleylacetat oder Oleylpolyoxyethyl-acetat, mit Schwefeltrioxid, Eintragen des Umsetzungsproduktes in wässriges Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumhydroxid und Erwärmen der Lösung bis zur Hydrolyse der enthaltenen Ester- und Sulfongruppen.

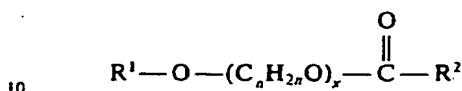
DE 3725030 A1

AT

DE 3725030 A1

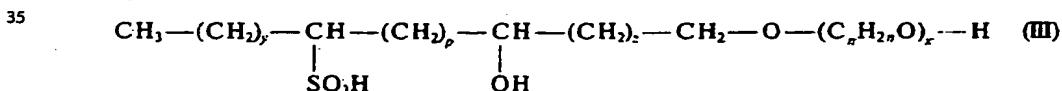
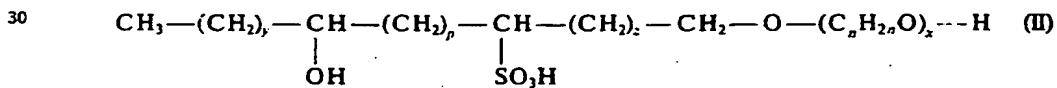
Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen von oberflächenaktiven Hydroxysulfonaten, dadurch gekennzeichnet, daß man einen ungesättigten Fettalkyl- oder Fettalkylpolyoxyalkyl-ester der Formel (I).



15 in welcher R^1 eine lineare Alkenylgruppe mit 16–22 C-Atomen oder eine überwiegend aus Oleyl-, Palmitoleyl-, Linoleyl-, Gadoleyl- und/oder Erucylgruppen bestehende Fettalkylgruppe, n eine Zahl von 2 bis 4, $x=0$ oder eine Zahl bis 30 und R^2CO eine Acylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, mit Schwefeltrioxid umgesetzt, das Umsetzungsprodukt in die wäßrige Lösung von 1 bis 2,5 Mol Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumhydroxid pro Mol angelagertes SO_3 einträgt und die Lösung bis zur Hydrolyse der enthaltenen Ester- und Sultongruppen erwärmt.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $n=2$ und $x=0$ oder eine Zahl bis 10 ist.
 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^2CO eine Acetylgruppe ist.
 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit Schwefeltrioxid bei Temperaturen von 20 bis 50°C mit einem Gemisch aus SO_3 und Luft oder Inertgas mit einem Gehalt von 1 bis 10 Vol% SO_3 durchgeführt wird.
 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 eine Oleylgruppe oder ein überwiegend aus Oleylgruppen bestehender Fettalkylrest ist.
 6. Oberflächenaktive Hydroxysulfonate und deren Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze wie sie erhalten werden nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5.
 7. Gemisch oberflächenaktiver Hydroxysulfonate, das ganz oder überwiegend aus Verbindungen der Formel (II) oder (III)



40 oder deren Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalzen zusammengesetzt ist, wobei y und $z=0$ oder Zahlen von 1 bis 18, $p=0,1$ oder 2 und die Summe $(y+z+p)$ eine Zahl von 12 bis 18 und $x=0$ oder eine Zahl bis 30 sein kann.

45 8. Verwendung von wäßrigen Lösungen der Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß Anspruch 6 und 7 zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln.

Beschreibung

50 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen oberflächenaktiver Hydroxysulfonate aus ungesättigten Fettalkoholen mit 16–22 C-Atomen und deren Oxalkylaten durch Sulfonierung von Estern niederer Alkansäuren dieser Alkohole und Oxethylate und Hydrolyse der Sulton- und Estergruppen.

55 Ungeättigte Fettalkohole und deren Oxalkylierungsprodukte werden bei der Umsetzung mit Schwefeltrioxid sowohl an der Doppelbindung sulfoniert als auch an der Hydroxylgruppe sulfatiert. Da Sulfonattenside eine hohe Stabilität gegen Hydrolyse aufweisen, während Sulfattenside in saurem wäßrigem Medium leicht hydrolytisch gespalten werden, bestand die Aufgabe, aus ungesättigten Fettalkoholen und deren Oxalkylaten einheitlich, von Sulftestergruppen freie und gegen Hydrolyse stabile Tenside herzustellen.

60 Es war bereits in DE-A-33 31 513 vorgeschlagen worden, aus den Niedrigalkylethern ungesättigter Fettalkohole und Fettalkoholpolyalkylenglycolether durch Sulfonierung hydrolysestabile Ethersulfonate herzustellen. Nunmehr wurde ein noch einfacheres Verfahren zur Herstellung von Sulfonattensiden aus ungesättigten Fettalkoholen gefunden:

65 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen oberflächenaktiver Hydroxysulfonate, dadurch gekennzeichnet, daß man einen ungesättigten



in welcher R^1 eine lineare Alkylgruppe mit 16–22 C-Atomen oder eine überwiegend aus Oleyl-, Palmitoleyl-,

Linoleyl, Gadoyleyl- und/oder Erucylgruppen bestehende Fettalkylgruppe, n eine ganze Zahl von 2 bis 4, $x=0$ oder eine Zahl bis 30 und R^2CO eine Acylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, mit Schwefeltrioxid umgesetzt, das Umsetzungsprodukt in die wäßrige Lösung von 1-2,5 Mol Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumhydroxid pro Mol angelagertes SO_3 einträgt und die Lösung bis zur Hydrolyse der enthaltenden Ester- und Sultongruppen erwärmt.

Hydroxysulfonate mit besonders günstigen oberflächenaktiven Eigenschaften werden erhalten, wenn zur Sulfonierung ein ungesättigter Fettalkohol- oder Fettalkylpolyoxyalkyl-ester der Formel (I), in der $n=2$ und $x=0$ oder eine Zahl bis 10 ist, d. h. ein Ester eines ungesättigten Fettalkohols oder eines Anlagerungsprodukts von bis zu 10 Mol Ethylenoxid an einen ungesättigten Fettalkohol eingesetzt wird. Die Gruppe R^2-CO kann eine Formyl-, Acetyl-, Propionyl oder Butyrylgruppe sein; bevorzugt ist die Acetylgruppe. Die Gruppe R^1 ist bevorzugt eine Oleylgruppe oder ein überwiegend aus Oleylgruppen bestehender Fettalkylrest.

Die Sulfonierung der ungesättigten Fettalkyl- oder Fettalkyl-polyoxyalkyl-ester der Formel (I) wird bevorzugt mit gasförmigem Schwefeltrioxid bei Temperaturen von 10-80°C durchgeführt. Bevorzugt wird die Sulfonierung bei niedrigen Temperaturen von 20-50°C mit einem Gemisch aus SO_3 und Luft oder Inertgas, z. B. Stickstoff, mit vorzugsweise 1-10 Vol.% SO_3 , durchgeführt. Die Umsetzung mit Schwefeltrioxid (Sulfonierung) läßt sich in üblichen, für die Sulfatierung von Fettalkoholen oder die Sulfonierung von Fettsäureestern, Alkylbenzol oder Olefinen geeigneten und gebräuchlichen Reaktoren, bevorzugt vom Typ der Fallfilmreaktoren, kontinuierlich durchführen.

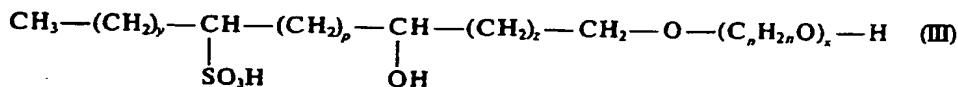
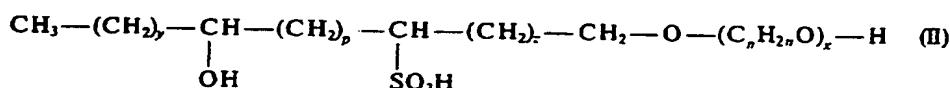
Das rohe Sulfonierungsprodukt wird in eine wäßrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalihydroxids oder von Ammoniumhydroxid eingetragen, wobei dieses in einer Menge von 1-2,5 Mol pro Mol angelagerten Schwefeltrioxids vorliegen sollte. Das Alkalihydroxid dient der Neutralisation des Sulfonierungsproduktes und der Überschuß an Alkali ist erforderlich, um das im Sulfonierungsprodukt gelöste, gasförmige SO_3 zu neutralisieren und einen Alkaliüberschuß aufrechtzuerhalten, der die anschließende Hydrolysestufe katalysiert. Als Neutralisationsbase wird bevorzugt Natriumhydroxid eingesetzt.

Die Konzentration der Neutralisationsbase in Wasser wird bevorzugt so gewählt, daß das Endprodukt eine noch fließfähige oder pumpbare Lösung bildet.

Das Sulfonierungsprodukt enthält neben ungesättigten Estersulfonsäuren vor allem Sultone. Unter den Bedingungen der Sulfonierung kommt es zu einer Isomerisierung der ungesättigten Fettalkyl- oder Fettalkylpolyoxyalkylester der Formel (I), wobei die Position der olefinischen Doppelbindungen sich statistisch über die Alkenylgruppe verteilt. Bei der Reaktion des SO_3 mit der olefinischen Doppelbindung entstehen wahrscheinlich zunächst 1,2-Sultone, die sehr schnell zu 1,3-Sultonen und langsamer zu 1,4-Sultonen, bei höherem Temperaturen auch zu ungesättigten Sulfonsäuren isomerisieren.

Zur Überführung der bei der Sulfonierung primär gebildeten Sultone in Hydroxysulfonate ist es erforderlich, die wäßrige Lösung einer Hydrolysestufe zu unterwerfen. Die Hydrolyse wird durch Erwärmen der Lösung bis zur völligen Zerstörung der enthaltenen Sultongruppen durchgeführt. Dabei werden auch die enthaltenen Estergruppen hydrolysiert. Die für die Hydrolyse der Ester- und Sultongruppen erforderliche Zeit ist von den Hydrolysebedingungen abhängig. So läßt sich z. B. bei Siedetemperatur unter Normaldruck in 4 Stunden, bei höherer Temperatur unter Druck aber in erheblich kürzerer Zeit eine vollständige Hydrolyse zum Hydroxysulfonat erreichen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate sind daher ganz oder überwiegend aus Verbindungen der Formel (II) oder (III)



oder deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen zusammgesetzt, wobei y und $z=0$ oder Zahlen von 1 bis 18, $p=0,1$ oder 2 und die Summe $(y+z+p)$ eine Zahl von 12 bis 18, $x=0$ oder eine Zahl bis 30 und n eine ganze Zahl von 2 bis 4 sein kann. Solche Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate sind daher ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die oberflächenaktiven Hydroxysulfonate, wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, fallen in Form von dunkel- bis hellgelben, wäßrigen, alkalischen Lösungen der Alkalisalzen an. Diese können, wenn dies gewünscht wird, mit Wasserstoffperoxidlösung oder Alkalihypochlorit-Lösung ("Chlorlauge" in bekannter Weise gebleicht werden. Der pH-Wert der Lösungen kann unter Verwendung von z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Citronensäure oder Milchsäure neutral eingestellt werden. Zur Stabilisierung gegen Bakterienbefall empfiehlt sich eine Konservierung, z. B. mit Formaldehydösung, p-Hydroxybenzoat, Sorbinsäure oder anderen bekannten Konservierungsstoffen.

Die als Ausgangsprodukte zu verwendenden Fettalkyl- oder Fettalkyl-polyoxyalkyl-ester der Formel (I) sind nach literaturbekannten Verfahren zugänglich: Ihre Herstellung geht aus von ungesättigten Fettalkoholen, z. B. von Oleylalkohol oder technischen, überwiegend aus Oleylalkohol, Palmitoleylalkohol, Linoleylalkohol, Gadoyleylalkohol oder Erucylalkohol bestehenden Alkoholschnitten. Geringe Anteile an gesättigten Alkoholen, z. B. an Cetyl- und Stearylalkohol sind tragbar, vor allem wenn die daraus durch Oxalkylierung hergestellten Produk-

te selbst wasserlöslich sind. Geeignete ungesättigte Alkohole sind durch Hydrierung von Ölsäure oder von technischen Oleinsäuren herstellbar und im Handel erhältlich. Bevorzugt werden technische Cetyl-Oleyl- und Oleyl-Linoleyl-alkoholschnitte mit einer Jodzahl im Bereich von 70 bis 130 eingesetzt.

Die Oxalkylierung ungesättigter Alkohole mit Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Gemischen dieser Alkylenoxide ist ein bekanntes großtechnisches Verfahren. Dabei werden Gemische homologer Oxalkylate erhalten, deren mittlerer Oxalkylierungsgrad x der molaren Menge des angelagerten Alkenyloxids entspricht.

Bevorzugt werden die nicht oxalkylierten ungesättigten Alkohole oder die Anlagerungsprodukte von bis zu 10 Mol Ethylenoxid verwendet.

Die Veresterung der endständigen Hydroxylgruppe der ungesättigten Alkohole und/oder deren Oxalkylate erfolgt nach ebenfalls literaturbekannten Methoden. Sie kann z. B. durch Umsetzung mit einer Carbonsäure der Formel R^2-COOH in Gegenwart eines Katalysators, z. B. konzentrierter Schwefelsäure (ca. 10 ml H_2SO_4 pro Mol Alkohol) oder Zinnschliff (ca. 0,05 bis 0,1 Mol pro Mol Alkohol) in der Siedehitze unter Abschneidung des Reaktionswassers erfolgen. Die Veresterung kann aber auch durch Umsetzung mit einem Carbonsäureanhydrid der Formel $R^2-COOCOR^2$ unter bekannten Bedingungen durchgeführt werden. Es empfiehlt sich, für die Veresterung die Carbonsäure oder das Carbonsäureanhydrid in einem molaren Überschuß von ca. 10 bis 20 Mol% einzusetzen. Die Veresterung mit einem Carbonsäureanhydrid ist in der Regel in einer Zeit von 2 bis 4 Stunden, etwa bei einer Temperatur die der Siedetemperatur der Carbonsäure entspricht, weitgehend abgeschlossen.

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren zugänglichen Hydroxsulfonate weisen eine hohe Oberflächenaktivität und gute anwendungstechnische Tensideigenschaften auf. Besonders günstig ist das Schäumvermögen der Alkali- und Ammoniumsalze, welches das von Alphasulfotettsäureestern und Alkylbenzolsulfonaten zum Teil deutlich übertrifft. Die Erdalkalisalze sind relativ schaumarme Tenside. Auch das textile Netzvermögen ist stark ausgeprägt, so daß die Produkte sowohl als technische Netzmittel als auch für die Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet erscheinen. Besonders hervorzuheben ist die Hydrolysestabilität, auch im sauren Medium, was den Anwendungsbereich z. B. gegenüber Fettalkoholsulfaten und Alkylethersulfaten erheblich ausweist.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern:

Beispiele

1.1 Oleylacetat (technisch)

Ein technischer Oleylalkohol (HD-Ocenol® 90/95, Jodzahl 94, Hydroxylzahl 210) wurde mit Essigsäureanhydrid (20 Mol% Überschuß) bei 118°C 4 Stunden umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Eiswasser gegossen und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Dann wurde der erhaltene Rohester getrocknet und durch Destillation gereinigt. Der erhaltene Ester hatte eine Jodzahl von 83, eine Resthydroxylzahl von 0,9.

1.2 Herstellung des Hydroxsulfonats

1.2.1 Sulfonierung mit 1 Mol SO_3

In einem 800-ml-Standreaktor mit Mantelkühlung wurden 310 g (1 Mol) des Oleylacetats aus 1.1 vorgelegt und bei 30°C mit 80 g (1 Mol) SO_3 sulfoniert. Das SO_3 wurde durch Erhitzen aus einer entsprechenden Menge Oleum ausgetrieben, mit N_2 auf eine Konzentration von 5 Mol% verdünnt und innerhalb von 32 Minuten in das Oleylacetat eingeleitet, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches durch Kühlung auf Werte unterhalb 40°C gehalten wurde.

Nach der Sulfonierung wurde das Reaktionsgemisch auf 10°C abgekühlt und in eine verdünnte Lösung von 84 g (2,1 Mol) NaOH in 1500 g Wasser eingerührt. Dieses Gemisch wurde dann 4 Stunden auf dem Dampfbad bei 95 bis 100°C hydrolysiert. Nach dem Abkühlen auf 20°C wurde durch Zugabe von HCl-Lösung der pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 7,0 eingestellt.

Das erhaltene Produkt hatte folgende Kennzahlen:

Anionentensid (Zweiphasentitrationsmethode nach Einheitsmethode DGF-H-III-10):	0,517 mval/g
Unsulfurierte Anteile (DGF-G-III-6b):	4,0 Gew.-%
Na_2SO_4 :	2,0 Gew.-%
CH_3COONa :	6,0 Gew.-%
Klett-Farbzahl (1-cm-Küvette):	82

(nach 30 Minuten Belichtung mit 2%iger wäßriger Lösung von Natriumhypochlorit)

1.2.2 Sulfonierung mit 1,3 Mol SO_3

65 Versuch 1.2.1 wurde wiederholt, wobei 1,3 Mol SO_3 (104 g) innerhalb 30 Minuten in das Oleylacetat eingeleitet wurden. Das erhaltene Hydroxsulfonat hatte die folgenden Kennzahlen:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,594 mval/g	5
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	2,0 Gew.-%	
Na ₂ SO ₄ :	2,0 Gew.-%	
CH ₃ COONa:	6,0 Gew.-%	
Klett-Farbzahl:	280	

(Die Messung der Klett-Farbzahl erfolgte bei einer Konzentration von 5 Gew.-% Aniontensid, bei pH = 7 unter Verwendung einer 1-cm-Küvette und eines Blaufilters (400 bis 465 µm))

1.2.3 Sulfonierung mit 1,8 Mol SO₃

Versuch 1.2.1 wurde wiederholt, wobei 1,8 Mol SO₃ (144 g) innerhalb 40 Minuten in das Oleylacetat eingeleitet wurden. Das erhaltene Hydroxysulfonat hatte die folgenden Kennzahlen:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,723 mval/g	15
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	2,0 Gew.-%	
Na ₂ SO ₄ :	2,0 Gew.-%	
CH ₃ COONa:	4,0 Gew.-%	
Klett-Farbzahl:	425	20

1.2.4 Sulfonierung gemäß 1.2.1 bei 50 bis 60°C

Versuch 1.2.1 wurde wiederholt, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches während der SO₃-Einleitung in einem Bereich zwischen 50 und 60°C gehalten wurde. Das dabei erhaltene Hydroxysulfonat hatte die folgenden Kennzahlen:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,516 mval/g	25
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	4,0 Gew.-%	
Na ₂ SO ₄ :	5,0 Gew.-%	30
CH ₃ COONa:	4,0 Gew.-%	
Klett-Farbzahl:	140	

1.2.5 Herstellung im Fallfilmreaktor

In einem kontinuierlich arbeitenden Fallfilmreaktor wurden 3,1 kg (10 Mol) Oleylacetat (nach 1.1) bei 30°C mit einem Durchsatz von 10 g/min mit SO₃ im Molverhältnis Oleylacetat: SO₃ = 1 : 1,3 zur Reaktion gebracht. Das rohe Sulfonierungsprodukt wurde kontinuierlich in verdünnte wäßrige Natronlauge eingerührt und dann wie unter 1.2.1 hydrolysiert und aufgearbeitet. Das erhaltene Produkt hatte folgende Kennzahl:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	1,498 mval/g	40
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	5,0 Gew.-%	
Na ₂ SO ₄ :	1,0 Gew.-%	45
CH ₃ COONa:	5,0 Gew.-%	
Klett-Farbzahl:	48	

(nach Belichtung mit 5% H₂O₂)

1.2.6 Neutralisation mit Calciumhydroxid

Versuch 1.2.2. wurde wiederholt, wobei das Reaktionsgemisch nach der Sulfonierung abgekühlt und in eine verdünnte Lösung von 155 g (2,1 Mol) Ca(OH)₂ in 1500 g Wasser eingerührt wurde. Das Gemisch wurde dann 8 Stunden auf dem Dampfbad bei 95 bis 100°C hydrolysiert und das ausgesetzte unlösliche Calciumsulfat abfiltriert. Nach dem Abkühlen auf 20°C wurde durch Zugabe von verdünnter Salzsäure der pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 7,0 eingestellt. Das Produkt hatte folgende Kennzahlen:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,521 mval/g	55
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	4 Gew.-%	
CaSO ₄ :	0 Gew.-%	
CH ₃ COO) ₂ Ca:	6 Gew.-%	
Klett-Farbzahl:	200	60

1.2.7 Neutralisation mit Ammoniak

Versuch 1.2.2 wurde wiederholt, wobei das Reaktionsgemisch nach der Sulfonierung abgekühlt und in eine verdünnte Lösung von 36 g NH₃ (2,1 Mol) in 1500 g Wasser eingerührt wurde. Das Gemisch wurde dann 5 8 Stunden auf dem Dampfbad bei 95 bis 100°C hydrolysiert. Nach dem Abkühlen auf 20°C wurde durch Zugabe von verdünnter Salzsäure der pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 7,0 eingestellt. Das Produkt hatte folgende Kennzahlen:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,419 mval/g
Unsulfurierte Anteile (DGF-G-III-6b):	5 Gew.-%
(NH ₄) ₂ SO ₄ :	4 Gew.-%
CH ₃ COONH ₄ :	1 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	200

15 2.1 Oleyl-oxyethyl(1 EO)-acetat

Ein technischer Oleylalkohol (gemäß Beispiel 1.1) wurde nach bekanntem Verfahren (Na-methylat als Katalysator, 170°C) mit 1 Mol Ethylenoxid pro Mol Oleylalkohol oxethyliert. Das Oxethylat wurde analog Beispiel 1.1 in das Acetat überführt.

20 2.2 Herstellung des Hydroxysulfonats

Ausgehend von 230 g des Produkts nach Beispiel 2.1 wurde durch Sulfonierung analog Beispiel 1.2.1 mit 1,2 Mol SO₃ pro Mol Oleyl-oxyethyl-acetat, die innerhalb 12 Minuten eingeleitet wurden und Aufarbeitung gemäß Beispiel 1.2.1 ein Hydroxysulfonat mit den folgenden Kennzahlen erhalten:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,487 mval/g
Unsulfurierte Anteile (DGF-G-III-6b):	3,0 Gew.-%
Na ₂ SO ₄ :	3,0 Gew.-%
CH ₃ COONa:	4,0 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	114

3.1. Oleyl-polyoxyethyl(5 EO)-acetat

Analog Beispiel 2.1 wurden an einen technischen Oleylalkohol (gemäß Beispiel 1.1) 5 Mol Ethylenoxid angelagert. Das Oxethylat wurde dann, ebenfalls analog Beispiel 1.1 in das Acetat überführt.

3.2 Herstellung des Hydroxysulfonats

Ausgehend von 320 g des Oleyl-polyoxyethyl(5 EO)-acetats nach Beispiel 3.1 wurde durch Sulfonierung analog Beispiel 1.2.1 mit 1,3 Mol SO₃ pro Mol des Oleyl-polyoxyethyl(5 EO)-acetats, die innerhalb von 11 Minuten eingeleitet wurden und Aufarbeitung gemäß Beispiel 1.2.1 ein Hydroxysulfonat mit den folgenden Kennzahlen erhalten:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,362 mval/g
Unsulfurierte Anteile (DGF-G-III-6b):	6,0 Gew.-%
Na ₂ SO ₄ :	3,0 Gew.-%
CH ₃ COONa:	3,0 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	21

50

4.1 Oleyl-polyoxyethyl(10 EO)-acetat

Analog Beispiel 2.1 wurde an einen technischen Oleylalkohol (gemäß Beispiel 1.1) 10 Mol Ethylenoxid angelagert. Das Oxethylat wurde dann, ebenfalls analog Beispiel 1.1 in das Acetat überführt.

4.2 Herstellung des Hydroxysulfonats

Ausgehend von 540 g des Oleyl-polyoxyethyl(10 EO)-acetats nach Beispiel 4.1 wurde durch Sulfonierung analog Beispiel 1.2.1 mit 1,3 Mol SO₃ pro Mol Oleyl-polyoxyethyl(10 EO)-acetat, die innerhalb von 15 Minuten eingeleitet wurden und Aufarbeitung analog Beispiel 1.2.1 ein Hydroxysulfonat mit den folgenden Kennzahlen hergestellt:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,242 mval/g
Unsulfurierte Anteile (DGF-G-III-6b):	6,0 Gew.-%
Na ₂ SO ₄ :	3,0 Gew.-%
CH ₃ COONa:	3,0 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	19

5. Anwendungstechnische Prüfungen

Die Hydroxysulfonate der Beispiel 1 bis 4 wurden anwendungstechnisch bezüglich der Schäumeigenschaften und des Netzvermögens geprüft.

Schäumvermögen 5

Das Schäumvermögen wurde in der Weise bestimmt, daß 100 ml einer Lösung von 1 g/l des Aniontensids in einem 250-ml-Schüttelzylinder unter definierten Bedingungen geschüttelt wurden. Es wurde das Schaumvolumen über der Lösung nach 0, 1, 3 und 5 Minuten nach dem Schütteln abgelesen. Die Bestimmung erfolgt bei 20°C in entsalztem Wasser (0° dH). 10

Netzvermögen

Das Netzvermögen wurde nach DIN 53901 "Bestimmung des Netzvermögens nach der Tauchnetzmethode" bestimmt. Es kamen Lösungen von 1 g/l Aniontensid bei 20°C in entsalztem Wasser (0° dH) zur Anwendung. Als Maß für die Netzwirkung dient die Zeitspanne, die ein genormtes Stofffläppchen benötigt, um nach dem Eintauchen in die Netzmittellösung vollständig benetzt zu werden und abzusinken. 15

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Schäum- und Netzversuche als Mittelwert von jeweils fünf Bestimmungen dargestellt: 20

Produkt aus Beispiel	Schaumvolumen (ml)		Netzzeit (s)		
	0 Min.	1 Min.	3 Min.	5 Min.	
1.2.1	300	170	60	18	91
1.2.2	300	180	100	20	28
1.2.3	200	145	10	0	93
1.2.4	190	130	10	0	180
1.2.5	300	170	60	25	32
1.2.6	10	10	8	8	300
1.2.7	230	170	110	40	13
2.2	300	200	150	75	200
3.2	300	200	190	150	261
4.2	300	200	150	100	300

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -